

**Family list**

**2** family member for:

**JP10041069**

Derived from 1 application.

**1 MANUFACTURE OF ORGANIC ELECTROLUMINESCENT**

Publication info: **JP3539125B2 B2** - 2004-07-07

**JP10041069 A** - 1998-02-13

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-41069

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月13日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>  
H05B 33/10

識別記号

F I  
H05B 33/10

審査請求 未請求 請求項の数17 F D (全11頁)

(21) 出願番号 特願平9-94613  
(22) 出願日 平成9年(1997) 3月27日  
(31) 優先権主張番号 特願平8-122667  
(32) 優先日 平8(1996) 4月18日  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003159  
東レ株式会社  
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
(72) 発明者 藤森 茂雄  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株  
式会社滋賀事業場内  
(72) 発明者 姫島 義夫  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株  
式会社滋賀事業場内  
(72) 発明者 小濱 亨  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株  
式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ウェットプロセスを用いる必要のない、良好なパターン加工精度をもつ有機電界発光素子の製造方法を提供する。

【解決手段】 陽極と陰極との間に有機化合物からなる発光層が存在する有機電界発光素子において、該素子に含まれるパターン加工部分が、磁力によって基板へ密着させたマスクを介して形成されることを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】陽極と陰極との間に有機化合物からなる発光層が存在する有機電界発光素子において、該素子に含まれるパターン加工部分が、磁力によって基板へ密着させたマスクを介して形成されることを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 2】有機電界発光素子の製造面である基板表側に磁場によって吸引力の及ぼされるマスクを配置し、基板裏側には磁場発生源を配置することを特徴とする請求項 1 記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 3】マスクが、Fe、Co、Niのうち1種類以上の元素を合計1%以上含むことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 4】マスクが、Fe、Co、Niのうち1種類以上の元素を合計20%以上含むことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 5】マスクの厚さが2mm以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 6】マスクの厚さが500 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 7】マスクの最小パターンピッチが2mm以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 8】マスクの最小パターンピッチが500 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 9】磁場発生源が電磁石であることを特徴とする請求項 2 記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 10】磁場発生源が永久磁石であることを特徴とする請求項 2 記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 11】陽極または陰極の少なくとも一方が透明であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 12】透明な基板上に透明な陽極が設けられていることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 13】パターン加工部分が発光層であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 14】発光層を蒸着法によって形成することを特徴とする請求項 13 記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 15】パターン加工部分が陽極または陰極の少なくとも一方であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 16】陽極あるいは陰極を蒸着法もしくはスパッタリング法によって形成することを特徴とする請求項 15 記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 17】有機電界発光素子の非発光部分にスペーサーを設けることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の有機電界発光素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機などの分野に利用可能な、電気エネルギーを光に変換できる有機電界発光素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔とが、両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合して発光するという有機電界発光素子の研究が近年活発に行われるようになってきた。この素子は、薄型、低駆動電圧下での高輝度発光、蛍光材料を選ぶことによる多色発光が特徴であり注目を集めている。

【0003】有機電界発光素子が高輝度に発光することは、コダック社のC. W. Tangらによって初めて示された( Appl. Phys. Lett. 51 (12) 21, p. 913, 1987)。コダック社の提示した有機電界発光素子の代表的な構成は、ITOガラス基板上に、蒸着法によって正孔輸送性のジアミン化合物、発光層である8-ヒドロキシキノリンアルミニウム、そして陰極としてMg:Agを順次設けたものであり、10V程度の駆動電圧で1000cd/m<sup>2</sup>の緑色発光が可能であった。現在の有機電界発光素子は、上記の素子構成要素の他に電子輸送層を設けているものなど構成を変えているものもあるが、基本的にはコダック社の構成を踏襲している。高輝度および多色発光が可能であるこれらの有機電界発光素子を表示素子などに利用する検討は盛んに進められている。

【0004】しかし、日経エレクトロニクス1996.1.29 (No. 654) p. 102にも指摘されているように、素子のパターン加工が1つの大きな問題となっている。

【0005】例えば、フルカラーディスプレイの場合では、所定の位置にR、G、Bの発光層を形成する必要がある。通常このようなパターン加工はフォトリソ法に代表されるウェットプロセスによって達成されるが、有機電界発光素子を形成する有機膜は水分や有機溶媒、薬液に対する耐久性に乏しい。特開平6-234969号公報に代表されるように、有機材料を工夫することによりウェットプロセスの可能な素子が得られることも示されているが、このような方法では素子に用いる有機材料が限定されてしまう。

【0006】さらに、表示素子には電極のパターン加工が不可欠である。有機層上部の電極をウェットプロセスでパターン加工する際にも、やはり有機膜にダメージを与えることが問題となる。

【0007】このような理由から、従来は、蒸着法に代

10

20

30

40

50

表されるドライプロセスによって有機電界発光素子を製造し、パターン加工はマスクを利用して実現することが多かった。つまり、素子を製造する基板前方にマスクを配置して、マスク開口部のみに有機層あるいは電極を蒸着するのである。

#### 【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、微細なパターンに対応するにはマスクの厚さを薄くする必要がある。強度が十分とれないために、たわみなどによって基板とマスクとの密着性は悪化する。したがって、従来方法では、パターンが微細であるほど蒸着物がマスクの影に回り込む部分が無視できず、十分な精度をもって素子のパターン加工を行うことが困難であった。このことは、素子の短絡や、漏れ電流の増加によるクロストーク発生の原因にもなりえる大きな問題であった。例えば、特開平 2 - 6 6 8 7 3 号公報によれば、パターンピッチ 3 0 0  $\mu$ m 未満というのは、マスクを用いることによるパターン加工が可能な範囲よりも、かなり小さいピクセルサイズであることが示されている。

【 0 0 0 9 】本発明は、かかる問題を解決し、ウェットプロセスを用いることのできない有機電界発光素子において、良好なパターン加工精度を実現できる製造方法を提供することを目的とする。つまり、マスクを基板に対して単に固定することが目的ではなく、従来では不可能であったマスクによる微細なパターン加工を実現するのに必要な、マスクと基板との十分な密着性を発現する方法を提供することが目的である。

#### 【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】前記課題を達成するために、本発明の製造方法は「陽極と陰極との間に有機化合物からなる発光層が存在する有機電界発光素子において、該素子に含まれるパターン加工部分が、磁力によって基板へ密着させたマスクを介して形成される」ことを特徴とするものである。

#### 【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】本発明における有機電界発光素子とは、陽極と陰極との間に有機化合物からなる発光層が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、陽極や陰極あるいは発光層などの素子を構成する層の少なくとも 1 つがパターン加工されているものである。

【 0 0 1 2 】陽極と陰極は、素子の発光に十分な電流が供給できる導電性をもてばよいが、光を取り出すために少なくとも一方の電極が透明であることが望ましい。

【 0 0 1 3 】透明な電極は可視光線透過率が 3 0 % 以上あれば使用に大きな障害はないが、理想的には 1 0 0 % に近い方が好ましい。基本的には、可視光全域にわたってほぼ同程度の透過率を持つことが好ましいが、色を変えたい場合は積極的に吸収を持たせることも可能である。その場合、カラーフィルターや干渉フィルターを用いて変色させる方が技術的には容易である。透明電極の

材質としては、インジウム、錫、金、銀、亜鉛、アルミニウム、クロム、ニッケル、酸素、窒素、水素、アルゴン、炭素から選ばれる少なくとも一種の元素からなることが多いが、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマを用いることも可能であり、特に限定されるものでない。

【 0 0 1 4 】本発明において特に好ましい陽極の例としては、透明基板上に置かれた酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化錫インジウム ( I T O ) などをあげることができる。パターン加工などを施すディスプレイ用途などにおいては、加工性に優れた I T O が特に好適な例としてあげることができる。表面抵抗を下げたり電圧降下抑制のために、I T O には少量の銀や金などの金属が含まれていても良く、また、錫、金、銀、亜鉛、インジウム、アルミニウム、クロム、ニッケルを I T O のガイド電極として使用することも可能である。中でもクロムはブラックマトリックスとガイド電極の両方の機能を持たせることができることから好適な金属である。素子の消費電力の観点からは、I T O は低抵抗であることが望ましい。例えば 3 0 0  $\Omega$  /  $\square$  以下の I T O 基板であれば素子電極として機能するが、現在では 1 0  $\Omega$  /  $\square$  程度の基板の供給も可能になっていることから、低抵抗品を使用することが特に望ましい。I T O の厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常 1 0 0 ~ 3 0 0 nm の間で用いられることが多い。透明基板の材質は特に限定されず、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリイミド、アラミドからなるプラスチック板やフィルムを用いることもできるが、好適な例としてはガラス基板を挙げることができる。ソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられ、また厚みも機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、0. 7 mm 以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、S i O<sub>2</sub> などのバリアコートをしたソーダライムガラスも市販されているのでこれを使用できる。I T O 膜形成方法は、電子ビーム法、スパッタリング法、化学反応法など特に制限を受けるものではない。

【 0 0 1 5 】陰極は、電子を本素子の発光層に効率良く注入できる物質であれば特に限定されない。従って、アルカリ金属などの低仕事関数金属の使用も可能であるが、電極の安定性を考えると、白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、マグネシウム、インジウムなどの金属、またはこれら金属と低仕事関数金属との合金などが好ましい例として挙げられる。また、あらかじめ有機層に低仕事関数金属を微量にドーピングしておき、その後に比較的安定な金属を陰極として成膜することで、電子注入効率を高く保ちながら安定な電極を得ることもできる。これらの電極の作製法も抵抗加熱蒸着、電子ビーム

蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング法などドライプロセスであればよいが、本発明では手軽にできる抵抗加熱蒸着法を使用している。

【0016】有機電界発光素子に含まれる有機層としては、1) 正孔輸送層/発光層、2) 正孔輸送層/発光層/電子輸送層、3) 発光層/電子輸送層、そして、4) 以上の組み合わせ物質を一層に混合した形態の発光層、のいずれであってもよい。すなわち、素子構成として有機化合物からなる発光層が存在していれば、上記1) ~ 3) の多層積層構造の他に4) のように発光材料単独または発光材料と正孔輸送材料や電子輸送材料を含む発光層を一層設けるだけでもよい。

【0017】正孔輸送層は正孔輸送性物質単独で、あるいは正孔輸送性物質と高分子結着剤により形成され、正孔輸送性物質としては、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)やN, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン(NPD)などに代表されるトリフェニルアミン類、N-イソプロピルカルバゾールなどの3級アミン類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やフタロシアニン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどが好ましいが、特に限定されるものではない。

【0018】発光層材料は主に以前から発光体として知られていたアントラセンやピレン、そして前述の8-ヒドロキシキノリンアルミニウムの他にも、例えば、ビススチリルアントラセン誘導体、テトラフェニルプタジェン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ピロロピリジン誘導体、ベリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、そして、ポリチオフェン誘導体などが使用できる。また発光層に添加するドーパントとしては、前述のルブレン、キナクリドン誘導体、フェノキサゾン660、DCM1、ベリノン、ベリレン、クマリン540、ジアザインダセン誘導体などがそのまま使用できる。

【0019】電子輸送性物質としては、電界を与えられた電極間において陰極からの電子を効率良く輸送することが必要で、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが望ましい。そのためには電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質として8-ヒドロキシキノリンアルミニウム、ヒドロキシベンゾキノリンベリリウム、例えば

2-(4-ビフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(t-BuPBD)などのオキサジアゾール系誘導体、薄膜安定性を向上させたオキサジアゾール二量体系誘導体の1, 3-ビス(4-t-ブチルフェニル-1, 3, 4-オキサジゾリル)ビフェニレン(OXD-1)、1, 3-ビス(4-t-ブチルフェニル-1, 3, 4-オキサジゾリル)フェニレン(OXD-7)、トリアゾール系誘導体、フェナントロリン系誘導体などがある。

【0020】以上の正孔輸送層、発光層、電子輸送層に用いられる材料は単独で各層を形成することができるが、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルホン、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などの硬化性樹脂などに分散させて用いることも可能である。

【0021】上記正孔輸送層、発光層、電子輸送層などの有機層の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング法など特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着などの蒸着法が特性面で好ましい。層の厚みは、有機層の抵抗値にもよるので限定することはできないが、経験的には10 ~ 1000 nmの間から選ばれる。

【0022】電気エネルギーとは主に直流電流を指すが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値および電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力、寿命を考慮するとできるだけ低いエネルギーで最大の輝度が得られるようにするべきである。

【0023】本発明におけるパターン加工部分とは、基本的には有機電界発光素子の発光に関与する部分を意味するが、必要性によっては、発光に関与する部分のコントラストやパターン精度、電氣的絶縁性を向上させる目的で形成されるような非発光部分であってもよいので、特に限定されるものではない。好ましくは発光層、陽極、陰極がパターン加工される。

【0024】発光に関与する部分としては、発光層および電極が特に重要である。これらの形状やサイズは特に限定されるものではなく、用途によって最適なものが使用される。例えば、表示素子やディスプレイの用途では、発光層と電極ならびに非発光領域のパターン形状により規定される1つ以上の発光領域が1つの画素を形成する。つまり、本発明によって加工される発光層もしくは電極のパターン形状やサイズが、画素の形状やサイズ

に一致している必要はない。セグメント方式やドットマトリクス方式などの表示方式によって、その画素の形状は異なるが、画素サイズとしては2mm角以下が好ましい。高精細表示の用途では、画素サイズとして500 $\mu$ m角以下が望ましく、さらに好適な画素サイズとして、現在実用化されているフルカラー液晶ディスプレイの単色一画素サイズである100 $\times$ 300 $\mu$ mを例示することができる。

【0025】ディスプレイ用途では、発光層や電極のパターン加工形状が繰り返しの周期をもつ場合が少なくない。その場合には、パターン加工サイズの最小ピッチは2mm以下であることが好ましく、さらには500 $\mu$ m以下であることがより好ましい。これらディスプレイは単純マトリクス型でも、TFT方式に代表されるアクティブマトリクス型であってもよく、本発明はディスプレイの構造や駆動方式を限定するものではない。

【0026】上記の電極については、有機電界発光素子における陽極および陰極の少なくとも一方を指し、必要性によっては両方の電極を本発明によってパターン加工してもよい。また、電極の導電性を向上させるために付加される、ガイド電極のようなものも含まれる。基本的には、基板上に設けられた一方の電極が先にウェットプロセスによってパターン加工されており、その上に有機層を形成したあと、本発明による方法でもう一方の電極をパターン加工することが好ましい。より好適な例としては、透明基板上で先にパターン加工された透明電極を陽極として、その上に有機層を形成し、有機層上部の陰極を本発明によってパターン加工する工程が挙げられる。

【0027】本発明によってパターン加工される非発光部分は特に限定されないが、好適な例としてブラックマトリクスや発光領域を規定するための絶縁層を挙げることができる。ブラックマトリクスは発光領域の隙間を黒くして、コントラストを向上させる。絶縁層は電極エッジの保護、発光領域の規定および電極間の絶縁性を向上させる。いずれも、材質や形状、サイズを一概に示すことはできず、用途によって最適なものが用いられる。

【0028】本発明におけるマスクとは、板あるいはフィルムのような面状のものに1つ以上の開口部が設けられたものである。蒸着法などによって基板に向かって飛来してくる有機物あるいは電極材料は、基板前方に設置されたマスク開口部を通じて基板上に堆積され、マスク開口部形状に対応した有機電界発光素子のパターン加工が実現される。

【0029】本発明での重要な特徴は、マスクと基板との密着性を磁力によって向上させている点である。このことによって、蒸着物などの回り込み部分、つまり、マスク開口部からマスクの影の部分へにじむように蒸着される部分の割合を減少させ、従来では不可能であった微細なパターン加工が達成される。基板に対するマスクの

位置的な固定、あるいはマスク自身の重量を支えることは本発明の直接的な目的ではないので、磁力によってなされても機械的な接触などによってなされてもよく、特に方法を限定するものではない。

【0030】本発明においては、マスクとその他1つ以上の物体との間に相互に磁力が及ぼし合えば、その関係は特に限定されるものではない。例えばマスクと有機電界発光素子の基板とが磁力によって吸引力を及ぼし合うとすれば、基板が磁石であってもマスク自体が磁石であってもよいし、両者が磁石であってもよい。もちろん、マスクと磁力を及ぼし合う対象は基板である必要はなく、引力もしくは斥力かについても特に限定はされない。本発明における好ましい例としては、有機電界発光素子の製造面である基板表側に、磁場によって吸引力の及ぼされるマスク、すなわち磁石に引き寄せられる材料でできたマスクを設置して、基板裏側に配置された磁石によって該マスクを基板に密着させる方法が挙げられる。必要な磁力の大きさについては、マスクの開口部形状やサイズ、重量、強度などによって異なるので一概には示せないが、マスクの固定を機械的接触によって行う場合には必要なマスクの密着性が十分に得られる以上の磁力が、また、マスクの固定も磁力で行う場合にはマスクの密着性と位置的な固定とが十分できる以上の磁力があればよい。

【0031】磁石の好適な例としては、永久磁石ならびに電磁石を挙げることができる。その形状やサイズは特に限定されないが、マスクの開口部全体に基板面と垂直方向の吸引力が一様に働くように、マスク開口部以上の大きさであることが望ましい。また、1つの磁石によって要求される面積に磁場を発生させてもよいが、複数の磁石を貼り合わせたり、所定の間隔で並べるなどしたものを利用することもできる。基板との距離については、マスクに十分な磁力が及ぶ範囲であれば特に限定されない。

【0032】永久磁石の好適な材料としては、純鉄、炭素鋼、W鋼、Cr鋼、Co鋼、KS鋼などの焼入硬化磁石材料、MK鋼、Alnico鋼、NKS鋼、Cunico鋼などの析出硬化磁石材料、OPフェライト、Baフェライトなどの焼結磁石材料ならびにSm-Co系やNd-Fe-B系に代表される各種希土類磁石材料などが挙げられるが、以上のものに限定はされない。これらの材料をバルク的に用いることが多いが、粉末をゴムや樹脂に混入したり、粉末を加圧成型したものを磁石として用いてもよい。

【0033】電磁石は、磁場発生のON、OFFならびに磁力を電氣的に制御できることから、本発明において特に好適に用いられる。構造は特に限定されないが、導線を複数回巻いたソレノイドコイル内に磁心を挿入したものが特に望ましい。磁心材料としては、永久磁石材料として上記に挙げたものの他に、ケイ素鋼板、A1-F

e合金、Ni-Fe合金(パーマロイ)などの金属磁心材料、Mn-Zn系、Ni-Zn系、Cu-Zn系などのフェライト磁心材料、カーボニル鉄、Moパーマロイ、センダストなどの微粉末を結合剤とともに圧縮成型させたの圧粉磁心材料などが挙げられる。このような電磁石は単独で用いてもよいが、複数の電磁石を組み合わせ

て磁場発生源とすることもできる。  
【0034】マスクの好適な材料としても上記の磁性材料を挙げることができる。これらの材料を薄い板状に成型したものからマスクを作製することが好ましいが、ゴムや樹脂に磁性材料の粉末を混入してフィルム状に成型したものをを用いることもできるので、マスクの材料組成を一概に規定できない。磁石による吸引力を効率よく発現させるには、マスクが、磁性元素であるFe、Co、Niのうち1種類以上の元素を、組成比において合計1%以上(1種類の場合には単独で1%以上)含んでいることが望ましく、さらに、合計20%以上含んでることがより望ましい。作製されたマスクには磁場によって吸引力が働くが、マスク自体は、はじめから磁化されていても、そうでなくてもよい。必要に応じて、磁化した材料からマスクを作製したり、マスクを作製してから磁化させることもできる。

【0035】マスク開口部の形状とサイズは、基本的には有機電界発光素子のパターン加工のそれに等しい。しかしながら、有機電界発光素子におけるあるパターン加工は、1枚のマスクを用いて一度に実現されてもよいし、複数のマスクを組み合わせたり、1枚のマスクと基板の相対的な位置をずらすなどして複数回に分けて実現されてもよいので、両者のパターンが一致している必要はない。前述のディスプレイ用途のように、素子において繰り返し周期を持つパターンを1枚のマスクで実現する場合には、マスクのパターンピッチの好適な例として2mm、さらに好ましい例として500 $\mu$ mを例示することができる。

【0036】マスクの厚さについては、その強度や大きさ、パターンサイズにもよるので一概には示せない。必要以上に厚くマスクの強度が大きすぎると、基板との密着性を向上させるのに大きな磁力が要求され、基板のたわみにマスクを追従させることも難しくなる。目安としては、2mm以下の厚さが好適な例として挙げられる。本発明は微細なパターン加工について特に効果的であり、パターンピッチのさらに好ましい例として500 $\mu$ mを例示している。この場合、例えば開口部が300 $\mu$ mであればマスクの残り幅は200 $\mu$ mということになる。良好なパターン精度を達成するためには、マスクの厚さは残り幅(この場合は200 $\mu$ m)の5倍以下であることが望ましく、さらに、残り幅以下であることが特に望ましい。したがって、微細なパターン加工に対応するマスクのより好適な厚さとしては、500 $\mu$ m以下を例示することができる。

【0037】有機電界発光素子に用いられる基板の表面が平面である場合には、マスクと基板との均一な密着性を実現するために、高い平面性を有するマスクを使用する方が有利である。しかしながら、微細なパターンに対応するために上述のようにマスクの厚さを薄くすると、マスクの作製工程の途中で変形を受けやすくなり、マスクにうねりが生ずるなどして平面性が損なわれることがある。このような場合には、焼き鈍しなどの方法を利用してマスクの平面性を向上させてもよい。さらに、マスクは適当な形状のフレームに固定された状態で使用されることが多いが、その際も、マスクにテンションを掛けながらフレームに固定するなどして、マスクの平面性を理想状態に近づけるようにすべきである。

【0038】本発明の製造方法では、有機電界発光素子の製造面とマスクとを密着させた際に、マスクが基板上に成膜された有機層などを傷つけるのを防ぐために、有機電界素子の非発光部分にクッションの役割を果たすスペーサーを配置することが好ましい。このスペーサーは前記ブラックマトリクス全部あるいは一部を兼用することもできる。スペーサーの作製方法や材質は特に限定されるものではないが、フォトリソグラフィ法などを利用して、マスクの接触から発光部分を効率よく保護できるように、あらかじめ基板上に配置しておくことが工程的には容易である。スペーサーの高さは、有機電界発光素子の発光部分の厚さより高く、蒸着物の回り込みによりパターン加工精度が悪化しない程度に必要であり、通常は0.5~100 $\mu$ mの範囲で形成されるが、特に限定されるものではなく、条件に応じて最適化すればよい。

【0039】上記スペーサーの機能は、マスクの基板接触面に部分的に突起を設けて、その突起を有機電界発光素子の非発光部分に接触させることで、あるいは、マスク全面に樹脂などの比較的柔軟性のある物質をコーティングすることでも達成できる。突起やコーティングの材料は特に限定されるものではないが、フォトレジストなどを利用して形成するのが工程的に容易である。

【0040】

【実施例】以下、実施例および比較例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0041】実施例1

28×36mm、厚さ50 $\mu$ mのコパール(組成比はFe54%、Ni29%、Co17%)板に、ウェットエッチングによって開口部を設けたマスクを用意した。1つの開口部の主な部分は長方形であり、短辺、長辺方向の長さはそれぞれ200 $\mu$ m、15mmである。この開口部は短辺方向にピッチ300 $\mu$ mで16個繰り返されている。すなわち、中央部分はピッチ300 $\mu$ m(開口部幅200 $\mu$ m、残り幅100 $\mu$ m)×16本のストライプ形状のマスクである。また、外部との電氣的接続を



容易にするために、この長方形開口部の長辺方向両側は、さらに7.5mmの間に1.27mmピッチ（開口部幅600 $\mu$ m）まで連続的に広げられている。上記のマスクは外形が等しい2mm幅のステンレス鋼枠にレーザー融着によって固定されている。このマスクをステンレス鋼枠側が蒸着源（下側）を向くように真空蒸着装置内に固定して、反対のコパール板側（上側）に、38 $\times$ 46mm、厚さ1.1mmのガラス基板、34 $\times$ 42mm、厚さ3mmの板磁石を順に置いて固定した。板磁石は日立金属株式会社製の希土類磁石（H-23CV）を用いた。装置内の真空度が5 $\times$ 10<sup>-4</sup>Pa以下になるまで排気した後、アルミナを平均化するために、蒸着中は基板を回転させた。

【0042】蒸着後にガラス基板を取り出し、基板表面に蒸着されたAl電極を顕微鏡で観察した写真が図1である。長辺方向の中央部における電極幅は200 $\mu$ mであった。また、電極ピッチを広げた部分を利用してテストで抵抗値を測定したところ、16本の電極間に電気的短絡は皆無であり、隣り合う電極間の抵抗は測定限界である20M $\Omega$ 以上であった。

#### 【0043】比較例1

蒸着の際に磁石を使用しなかった以外は実施例1と同様にしてAl電極をパターン加工したところ、図2に示すとおり、電極幅の平均値は270 $\mu$ mであった。しかし、複数箇所において蒸着されたAlの大きな回り込みが見られ、16本中隣り合う10組の電極間が電気的に短絡していた。

#### 【0044】実施例2

開口部幅が250 $\mu$ m、残り幅が50 $\mu$ m（ピッチは300 $\mu$ mと同じである）であること以外は、実施例1と同様にしてAl電極をパターン加工した。蒸着されたAl電極を顕微鏡で観察した写真が図3である。電極幅は255 $\mu$ mであった。また、電極間の電気的短絡は皆無であり、隣り合う電極間の抵抗は測定限界である20M $\Omega$ 以上であった。

#### 【0045】比較例2

蒸着の際に磁石を使用しなかった以外は実施例2と同様にしてAl電極をパターン加工したところ、図4に示すとおり、隣り合うすべての電極同士が重なり合い、電極幅は測定不可能だった。抵抗値の測定においても、隣り合うすべての電極間は電気的に短絡状態となっていた。

#### 【0046】実施例3

ITO透明電極膜（電子ビーム蒸着品、15 $\Omega$ / $\square$ ）の付いた厚さ1.1mmのガラス基板を38 $\times$ 46mmの大きさに切断し、フォトリソグラフィー法によってITOを300 $\mu$ mピッチ（ITO残り幅270 $\mu$ m） $\times$ 32本のストライプ状にパターン加工した。ITOストライプの長辺方向片側は、外部との電気的接続を容易にす

るために1.27mmピッチ（開口部幅800 $\mu$ m）まで広げられている。この基板の洗浄を行い、UV-オゾン処理を施した。これを真空蒸着装置内に固定して、装置内の真空度が2 $\times$ 10<sup>-4</sup>Pa以下になるまで排気した。正孔輸送材料であるビス（*m*-メチルフェニルカルバゾール）をタンタルボートから抵抗加熱方式によって0.3nm/秒の速度で120nm蒸着し、0.35wt%キナクリドンをドーピングした8-ヒドロキシキノリンアルミニウム（Alq3）を0.3nm/秒の速度で30nm、さらに、Alq3を0.3nm/秒の速度で70nmを順次蒸着した。以上の有機物の蒸着は基板全面に行った。次に、実施例1と同様に磁石を用いて、ITOと電極のストライプパターンが直交するようにマスクをセットした。真空中において、すでに成膜された有機層をリチウム蒸気にさらしてドーピング（膜厚換算量1nm）した後、Alを0.5nm/秒の速度で150nmの厚さに蒸着した。

【0047】得られた32 $\times$ 16画素の単純マトリクス有機電界発光素子を線順次駆動により発光させたところ、明瞭な文字表示が可能であった。発光領域を顕微鏡で観察した写真を図5に示す。1つの画素は270 $\mu$ m $\times$ 255 $\mu$ mであり、それぞれの辺の長さは実際にパターン加工されたITOおよびAl電極幅に対応していた。

#### 【0048】実施例4

発光層用マスクとして、外形120 $\times$ 84mm、厚さ25 $\mu$ mのNi板に開口部を設けたマスクを用意した。開口部の基本形状は長さ67.2mm、幅100 $\mu$ mのストライプであり、ピッチ300 $\mu$ mで幅方向に272本が並んでいる。図6に模式的に示すように、各ストライプ状開口部2aには、開口部の変形を防止するために4.8mmごとに幅20 $\mu$ mの渡り線3が存在している。陰極用マスクとしては、外形120 $\times$ 84mm、厚さ100 $\mu$ mのコパール板に、ウェットエッチングによって開口部を設けたマスクを用意した。図7に模式的に示すように、各ストライプ状開口部2bは長さ100mm、幅270 $\mu$ mであり、ピッチ600 $\mu$ mで幅方向に100本が並んでいる。上記2種類のマスクを、その平面性を損なわないように注意しながら、電子ビーム溶接法によって外形が等しい2mm幅のステンレス鋼枠に固定した。

【0049】実施例3と同じITO透明電極膜のついたガラス基板10を120 $\times$ 100mmの大きさに切断し、図8のように通常のフォトリソグラフィー法によってITOを100 $\mu$ mピッチ（ITO残り幅90 $\mu$ m） $\times$ 816本のストライプ20にパターン加工した。次に、非感光性ポリイミドにフタロシアニン系酸化縮合物を主成分とする黒色顔料を混合したペーストを上記基板上にスピンコート法により塗布し、クリーンオープンによる窒素雰囲気下で140 $^{\circ}$ C、10分間のセミキュアを



行った。ポジ型フォトリソストを用いた通常のフォトリソグラフィ法により上記ポリイミド層をパターン加工した後で、280℃、30分間のキュアを行い、スペーサーとブラックマトリクスとを兼ねた厚さ1.0μmの黒色層を形成した。図9に示すように、この黒色層30には70×250μmの開口部31が設けられており、開口部からは下地のITOストライプ20の中心部分が露出している。また、黒色層の体積抵抗率は10<sup>4</sup>Ωcm以上あり、良好な絶縁性を有していた。

【0050】この基板を洗浄し、UV-オゾン処理を施した後で、真空蒸着機に固定して装置内の真空度が2×10<sup>-4</sup>Pa以下になるまで排気した。まず、それぞれ正孔輸送材料として、銅フタロシアニンを20nm、ビス(m-メチルフェニルカルバゾール)を100nm、基板全面に蒸着して正孔輸送層32を形成した。次に、発光層用マスクを基板前方に配置し、基板後方に110×100mm、厚さ10mm、残留磁束密度0.3Tのフェライト系板磁石を置いて、これらを固定した。この際、マスクのストライプ状開口部2aと基板のITOストライプ20との中心線が一致し、かつ、渡り線3が黒色層開口部31を干渉しないように位置をあわせた。真空中で、青色発光層40として0.3wt%のペリレンをドーピングしたビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリノラト)-パラフェニルフェノラトアルミニウム(BAlq<sub>3</sub>)を30nm、さらに、BAlq<sub>3</sub>を70nm順次蒸着した。発光層用マスクを基板に対して1/3ピッチだけずらしてから基板と磁石とを固定し、隣のITOストライプ上に緑色発光層41として0.3wt%のキナクリドンにドーピングしたBAlq<sub>3</sub>を30nm、さらに、BAlq<sub>3</sub>を90nm順次蒸着した。同様に、さらに隣のITOストライプ上に赤色発光層42として0.3wt%の4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(パラジメチルアミノスチリル)-4-ピラン(DCM)をドーピングしたBAlq<sub>3</sub>を30nm、さらに、BAlq<sub>3</sub>を80nm順次蒸着した。それぞれの発光層は図10のようにITOストライプ20の3本おきに配置され、ITO露出部分を完全に覆っている。この後、発光層用マスクを取り外し、基板全面に発光層被覆層43としてBAlq<sub>3</sub>を20nm蒸着した。次に、陰極用マスクを基板前方に配置し、基板後方に前記と同じ磁石を置いて、これらを固定した。この際、マスクのストライプ状開口部2bが、基板のITOストライプ20と直交し、しかも、黒色層開口部31の中心に一致するように位置をあわせた。真空中において、すでに成膜された有機層をリチウム蒸気にさらしてドーピング(膜厚換算量1nm)した後、Alを200nmの厚さに蒸着して陰極とした。この段階では、陰極50aは図11のようにピッチ600μm(電極幅275μm)である。さらに、陰極用蒸着マスクを基板に対して1/2ピッチだけずらしてから基板と磁石とを固定し、同様にLiド

ーピングとAl陰極の蒸着をすることで、1回目に成膜した陰極の隙間に同じ電極幅の陰極50bを形成した。図12および13に模式的に示すように、最終的に816本のITOストライプ上に赤、緑、青色(RGB)の発光層が交互に並び、ITOと直交するようにピッチ300μmの陰極が200本並ぶ単純マトリクス型カラーディスプレイが得られた。RGBからなる3つの発光領域が1画素を形成するので、本ディスプレイは300μmピッチで272×200画素を有することになる。なお、図13では説明を容易にするために黒色層30の厚さが発光部分より薄く描かれているが、実際には発光部分より厚く形成されており、マスクとの接触から発光部分を保護するスペーサーとしての機能を十分に果たしていた。

【0051】作製したディスプレイを発光させたところ、各発光領域はRGBそれぞれ独立の色で発光しており、発光層を蒸着する際に蒸着物が他の発光領域に回り込むことに起因する発光色のにじみなどは認められなかった。同様にストライプ状の陰極同士の短絡も皆無であった。発光領域の大きさは70×250μmであり、黒色層の開口部サイズと一致していた。また、線順次駆動により明瞭なパターン表示と、そのマルチカラー化が可能であった。

#### 【0052】

【発明の効果】本発明によれば、ウェットプロセスを用いることなく、良好なパターン加工精度をもつ有機電界発光素子を製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1によってパターン加工されたAl電極のパターンの顕微鏡写真である。

【図2】比較例1によってパターン加工されたAl電極のパターンの顕微鏡写真である。

【図3】実施例2によってパターン加工されたAl電極のパターンの顕微鏡写真である。

【図4】比較例2によってパターン加工されたAl電極のパターンの顕微鏡写真である。

【図5】実施例3によってパターン加工された有機電界発光素子の画素部分のパターンの顕微鏡写真である。

【図6】実施例4で使用する発光層用マスクの概要を説明する平面図である。

【図7】実施例4で使用する陰極用マスクの概要を説明する平面図である。

【図8】実施例4の有機電界発光素子の概要を説明する平面図である(ITOパターン加工段階)。

【図9】実施例4の有機電界発光素子の概要を説明する平面図である(黒色層形成段階)。

【図10】実施例4の有機電界発光素子の概要を説明する平面図である(RGB発光層形成段階)。

【図11】実施例4の有機電界発光素子の概要を説明する平面図である(1回目の陰極形成段階)。

【図 12】 実施例 4 で作製した有機電界発光素子の概要を説明する平面図である。

【図 13】 図 12 の AA' 断面図である。

【符号の説明】

1 a、1 b マスク部分

2 a、2 b ストライプ状開口部

3 渡り線

10 ガラス基板

20 ITOストライプ

30 黒色層

31 黒色層開口部

32 正孔輸送層

40 青色発光層

41 緑色発光層

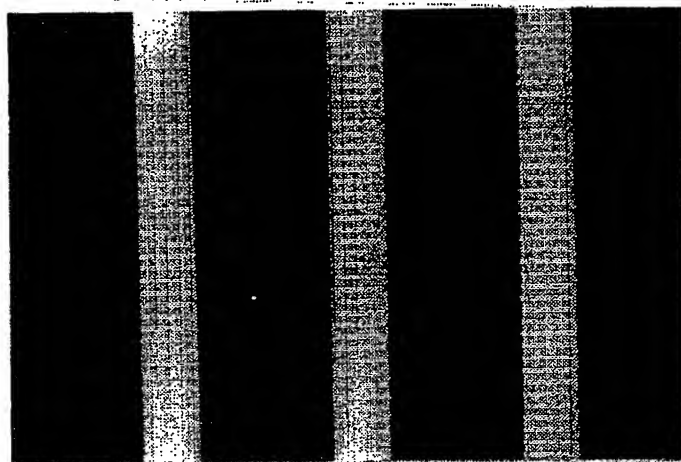
42 赤色発光層

43 発光層被覆層

50 a、50 b 陰極

【図 1】

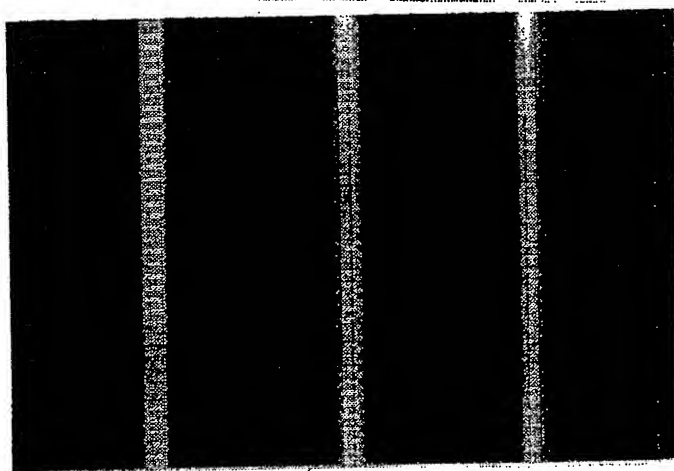
図面代用写真



300 μm

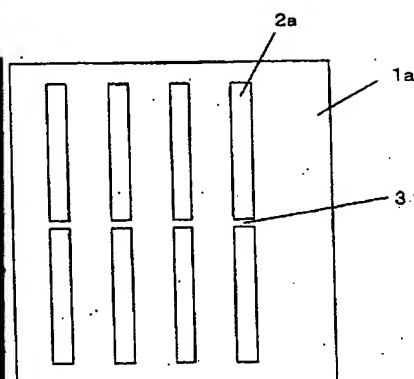
【図 2】

図面代用写真

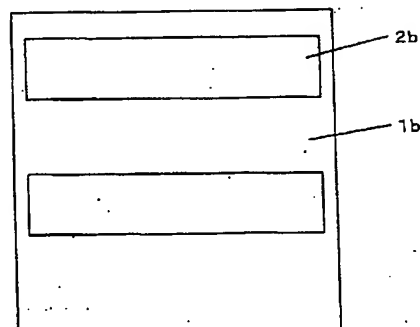


300 μm

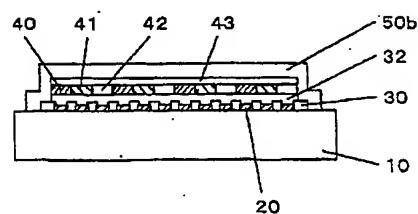
【図 6】



【図 7】

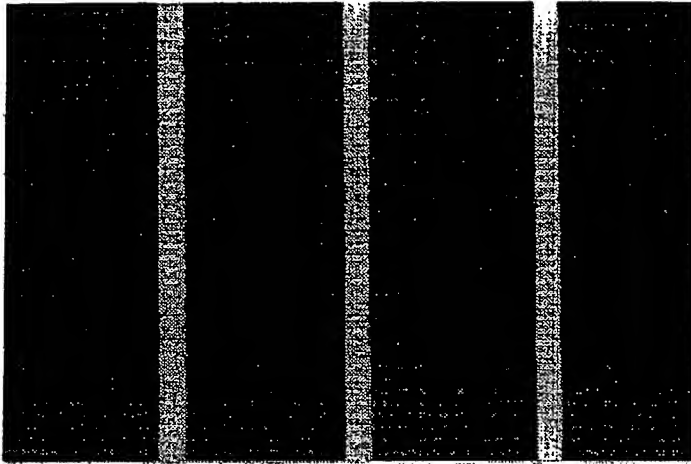


【図 13】



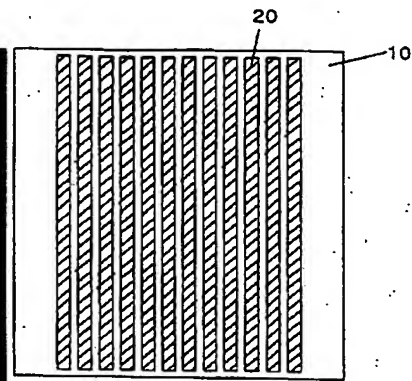
【図 3】

図面代用写真



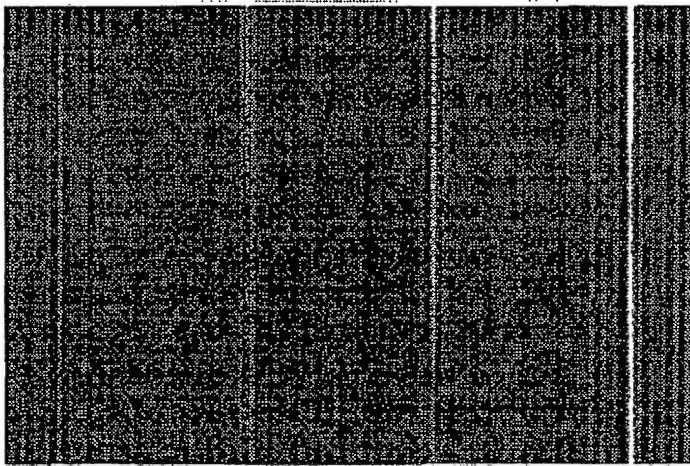
300  $\mu$ m

【図 8】



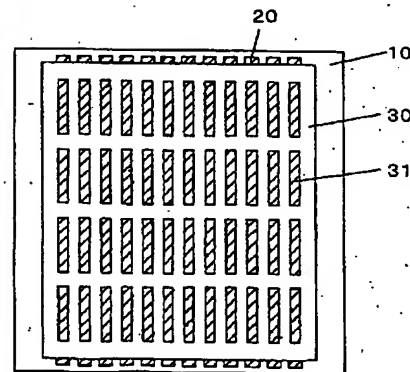
【図 4】

図面代用写真

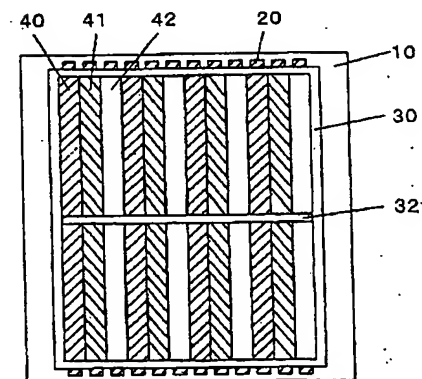


300  $\mu$ m

【図 9】

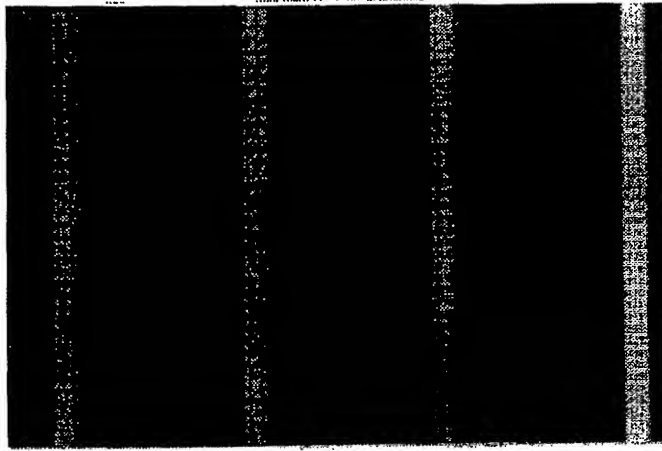


【図 10】



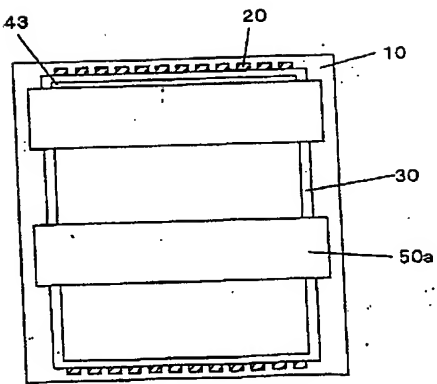
【図 5】

図面代用写真

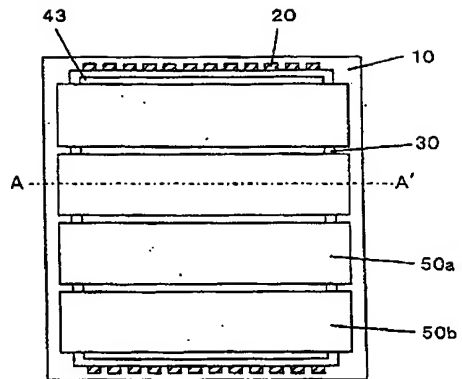


300  $\mu$ m

【図 11】



【図 12】



(19) Japanese patent Office (JP)

(12) Publication of Laid-Open Patent Application (A)

(11) Publication Number of Patent Application:

Japanese Patent Laid-Open Publication No. 10-41069

(43) Date of Publication Application:

February 13, 1998 (Heisei 10)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>                      Identification Mark                      FI

H05B 33/10

H05B 33/10

Request for Substantive Examination: Not requested

Number of Claims: 17

FD

Total 11 pages

(21) Application Number:

Japanese Patent Application No. 9-94613

(22) Date of Filing:

March 27, 1997(Heisei 9)

(31) Priority Application Number:

Japanese Patent Application No. 8-122667

(32) Priority Date:

April 18, 1996(Heisei 8)

(33) Priority Country:

Japan (JP)

(71) Applicant: 000003159

Toray Industries, Inc.

2-2-1, Nihonbashi-moromachi, Chuo-ku, Tokyo Japan

(72) Inventor: Shigeo Fujimori

c/o Shiga Division of Toray Industries, Inc.

1-1-1, Sonoyama, Otsu-shi, Shiga

(72) Inventor: Yoshio Himejima

c/o Shiga Division of Toray Industries, Inc.

1-1-1, Sonoyama, Otsu-shi, Shiga

(72) Inventor: Jyun Kohama

c/o Shiga Division of Toray Industries, Inc.

1-1-1, Sonoyama, Otsu-shi, Shiga

(54) [Title of the Invention]

Method for Manufacturing Organic Electroluminescent Element

(57) [Abstract]

[Problem]

To provide a method for manufacturing an organic electroluminescent element of fine pattern precision without a wet process.

[Means for Solution]

A method for manufacturing an organic electroluminescent element having a light emitting layer made of an organic compound between an anode and a cathode, comprising the step of a patterned portion included in the element is formed through a mask which is sticking to a substrate by a magnetic force.

[Claims]

[Claim 1]

A method for manufacturing an organic electroluminescent element having a light emitting layer made of an organic compound between an anode and a cathode, comprising the step of:

forming a patterned portion included in the element through a mask which is sticking to a substrate by a magnetic force.

[Claim 2]

The method for manufacturing the organic electroluminescent element according to Claim 1, wherein the mask exerted by attractive force from a magnetic field is placed over an obverse side of the substrate; and a magnetic field source is placed over a reverse side of the substrate.

[Claim 3]

The method for manufacturing the organic electroluminescent element according to Claim 1 or 2, wherein the mask has at least one kind of elements of Fe, Co, and Ni with a composition ratio of 1 % or more in total.

[Claim 4]

The method for manufacturing the organic electroluminescent element according to Claim 1 or 2, wherein the mask has at least one kind of elements of Fe, Co, and Ni with a composition ratio of 20 % or more in total.

[Claim 5]

The method for manufacturing the organic electroluminescent element according to Claim 1 or 2, wherein the mask has a thickness of 2 mm or less.

[Claim 6]

The method for manufacturing the organic electroluminescent element according to Claim 1 or 2, wherein the mask has a thickness of 500  $\mu\text{m}$  or less.

[Claim 7]

The method for manufacturing the organic electroluminescent element according to Claim 1 or 2, wherein the mask has a shortest pattern pitch of 2 mm or less.

[Claim 8]



The method for manufacturing the organic electroluminescent element according to Claim 1 or 2, wherein the mask has a shortest pattern pitch of 500  $\mu\text{m}$  or less.

[Claim 9]

The method for manufacturing the organic electroluminescent element according to Claim 2, wherein the magnetic field source is an electromagnet.

[Claim 10]

The method for manufacturing the organic electroluminescent element according to Claim 2, wherein the magnetic field source is a permanent magnet.

[Claim 11]

The method for manufacturing the organic electroluminescent element according to Claim 1 or 2, wherein at least one of the anode or the cathode is a transparent electrode.

[Claim 12]

The method for manufacturing the organic electroluminescent element according to Claim 1 or 2, wherein a transparent anode is formed over a transparent substrate.

[Claim 13]

The method for manufacturing the organic electroluminescent element according to Claim 1 or 2, wherein the patterned portion is a light emitting layer.

[Claim 14]

The method for manufacturing the organic electroluminescent element according to Claim 13, wherein the light emitting layer is formed by an evaporation method.

[Claim 15]

The method for manufacturing the organic electroluminescent element according to Claim 1 or 2, wherein the patterned portion is at least one of the anode or the cathode.

[Claim 16]

The method for manufacturing the organic electroluminescent element according to Claim 15, wherein the anode or the cathode is formed by an evaporation method or a sputtering method.

[Claim 17]

The method for manufacturing the organic electroluminescent element according

to Claim 1 or 2, wherein a spacer is provided in a non-light emitting portion of the organic electroluminescent element.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention]

The present invention relates to an organic electroluminescent element which can change electrical energy into light. The organic electroluminescent element can be applied to a field such as a display element, a flat panel display, a back light, a light, an interior, a sign, an advertising display and an electrophotography machine.

[0002]

[Prior Art]

An organic electroluminescent element in which electrons injected from a cathode and holes injected from an anode recombine with each other to emit light in an organic fluorescent material between the electrodes has been actively researched in recent years. The element receives attention since it has features of being low-profile, and achieving bright light emission under a low driving voltage and multicolor light emission realized by selecting a fluorescent material.

[0003]

The bright light emission of the organic electroluminescent element was shown by C. W. Tang and others of Kodak Company for the first time (Appl. Phys. Lett. 51 (12) 21, p.913, 1987). A structure of the organic electroluminescent element shown by Kodak Company is typified by the structure in which a diamine compound having a hole transport property, 8-hydroxyquinolinealuminium as a light emitting layer, and Mg:Ag as a cathode are formed sequentially over an ITO glass substrate by an evaporation method. The organic electroluminescent element can emit green light of  $1000 \text{ cd/m}^2$  at a driving voltage of approximately 10V. These days, although some organic electroluminescent elements vary their structures, for example, some organic electroluminescent elements include an electron transport layer in addition to the foregoing components, the structure of the organic electroluminescent element basically follows that of the Kodak Company's. Studies are conducted actively to apply the

organic electroluminescent element which can realize bright and multicolor light emission to a display element or the like.

[0004]

However, a serious problem of the organic electroluminescent element arises from patterning of the elements as indicated on Nikkei Electronics (No. 654 p.102, Jan. 29, 1996.)

[0005]

For example, in the case of a full color display, light emitting layers of R, G, and B are needed to be formed in predetermined positions. A patterning like this is usually carried out by a wet process such as a photolithography method, but the organic layer forming the organic electroluminescent element does not have high resistance to moisture, organic solvent, and chemical. It is possible to gain an element which can be formed by a wet process by selecting an appropriate organic material as disclosed in Japanese Patent Laid-Open No.H6-234969, but the organic material which can be employed is restricted.

[0006]

Further, it is essential to pattern an electrode in a display element. When an electrode over the organic layer is patterned by a wet process, the problem of damaging the organic layer arises as well.

[0007]

For those reasons, a dry process typified by an evaporation method is conventionally applied to manufacture the organic electroluminescent element. Patterning of the organic electroluminescent element is usually carried out by using a mask. That is, the mask is placed over the forward position of the substrate over which the element is manufactured, and the organic layer or the electrode is evaporated only in opening portions of the mask.

[0008]

[Problems to be solved by the Invention]

The mask needs to be thinner to correspond to a fine patterning. Since the mask is not strong enough, adhesion between the substrate and the mask deteriorates due to

bending or the like of the mask. In the conventional method, when the fine patterning carried out, the spreading of an evaporation material under the mask can not be ignored, and so patterning with high precision was difficult to be carried out. And those problems are serious since they can lead to short circuits of elements and crosstalk due to increased leak current. For example, according to Japanese Patent Laid-Open No.H2-66873, a pattern pitch of less than 300  $\mu\text{m}$  is much smaller than a range of pixel size capable of being patterned with a mask.

[0009]

In view of the foregoing, it is an object of the present invention to provide a method for manufacturing the organic electroluminescent element with fine pattern precision which can not be formed by a wet process. That is, it is the object of the present invention to provide a method, not only to fix the mask to the substrate, but to achieve enough adhesion between the mask and the substrate to realize a fine patterning by the mask, which was impossible conventionally.

[0010]

[Means to solve the Problem]

To solve the foregoing problems, the present invention provides a method for manufacturing an organic electroluminescent element having a light emitting layer made of an organic compound between an anode and a cathode comprising the step of forming a patterned portion included in the element is formed through a mask which is sticking to a substrate by a magnetic force.

[0011]

[Embodiment]

An organic electroluminescent element according to the present invention is an element which has a light emitting layer made from an organic compound between an anode and a cathode, which emits light when electrical energy is applied. In this electroluminescent element, at least one of the layers such as the anode, the cathode, and the light emitting layer is patterned.

[0012]

The anode and the cathode need to have enough conductivity to supply a current

to the element to emit light. It is preferable that at least one of the electrodes is transparent to take light out.

[0013]

The transparent electrode does not arise any serious problem when it has a visible light transmittance of 30% or more. Ideally, the transparent electrode has a visible light transmittance of nearly 100%. Basically, it is preferable to have almost the same transmittance throughout the visible light region. When one wants to change color, it is possible to make the electrode absorb light deliberately. In that case, it is technically easier to change color by using a color filter or an interference filter. As a material for the transparent electrode, at least one element selected from indium, tin, gold, silver, zinc, aluminum, chromium, nickel, oxygen, nitrogen, hydrogen, argon, and carbon is used usually. Alternatively, it is possible to use an inorganic conductive material such as copper iodide or copper sulfide, or conductive polymer such as polythiophene, polypyrrole, or polyaniline. The material for the transparent electrode is not restricted to the foregoing materials.

[0014]

Examples of the anode which are particularly preferable for the present invention are tin oxide, zinc oxide, indium oxide, indium tin oxide (ITO), or the like, each of which is placed over the transparent substrate. As for the use in a display which is subject to patterning or the like, ITO which is excellent in workability is particularly preferable. ITO may contain a minor amount of metal such as silver or gold to reduce surface electrical resistance and control voltage drop. Alternatively, tin, gold, silver, zinc, indium, aluminum, chromium, or nickel can be used as a guide electrode for the ITO. Chromium is particularly preferable among them since it can serve as a black matrix and a guide electrode. It is preferable that ITO has low resistance in view of power consumption. An ITO substrate having resistance of 300  $\Omega/$  or less, for example, can serve as an element electrode. However, in consideration that a substrate of approximately 10  $\Omega/$  is supplied these days, a substrate of low resistance is particularly preferable to be used. Any thickness of ITO can be selected according to the value of resistance, even though ITO having a thickness of 100 to 300 nm is usually

used. A material for the transparent electrode is not particularly limited and a plastic plate or a film made of polyacrylate, polycarbonate, polyester, polyimide, or aramid may be used. A glass substrate can be nominated as a preferable example. Soda lime glass, alkali-free glass, or the like can be employed. It is enough that the transparent substrate has a thickness of 0.7 mm or more, which can keep mechanical intensity sufficiently. As properties of glass, alkali-free glass is preferable because it can minimize elution ion. Also soda lime glass with a barrier coat of  $\text{SiO}_2$  or the like which is commercially available can be used. A deposition method of ITO is not exclusively restricted. An electron beam method, a sputtering method, a chemical reaction method, or the like can be employed.

[0015]

The cathode is not exclusively restricted as long as its material can inject electrons into the light emitting layer of the present element efficiently. Consequently, low work function metal such as alkali metal can be used. However, metal such as platinum, gold, silver, copper, iron, tin, aluminium, magnesium, or indium, or alloy of the foregoing metal and low work function metal can be nominated as preferable examples in consideration of the stability of the electrode. Alternatively, by depositing comparatively stable metal as the cathode over the organic layer pre-doped with a minor amount of low work function metal, a stable electrode which has high electron injection efficiency can be obtained. A method for manufacturing the electrode can be any dry process such as resistance heating evaporation, electron beam evaporation, sputtering, and ion plating. In the present invention, resistance heating evaporation is used since it can be performed easily.

[0016]

As the organic layer contained in the organic electroluminescent element, any of the following layers can be employed; 1) a hole transport layer/ a light emitting layer, 2) a hole transport layer/ a light emitting layer/ an electron transport layer, 3) a light emitting layer/ an electron transport layer, and 4) a light emitting layer in a form of a layer formed by mixing materials for the foregoing layers. That is, as long as an element structure includes a light emitting layer made of an organic compound, in

addition to the forgoing multilayers 1) to 3), a light emitting layer includes only a light emitting material or includes a light emitting material and a hole transport material or an electron transport material can be used.

[0017]

The transport layer is made of only a material having a hole transport property. Alternatively, the transport layer is made of a material having a hole transport property and polymer binder. As the material having a hole transport property, N,N'-diphenyl-N,N'-di(3-methylphenyl)-1,1'-diphenyl-4,4'-diamine (TPD), or triphenylamines typified by N,N'-diphenyl-N,N'-dinaphthyl-1,1'-diphenyl-4,4'-diamine (NPD), tertiary amine such as N-isopropylcarbazol, or a pyrazoline derivative, a stilbene based compound, a hydrazone based compound, an oxadiazole derivative, a heterocyclic compound typified by a phthalocyanine derivative, or polymer such as polycarbonate with a side chain containing the foregoing monomers, a styrene derivative, polyvinylcarbazole, or polysilane are preferable but not exclusively.

[0018]

As a material for the light emitting layer, in addition to a known light emitting body like anthracene and pyrene, and the foregoing 8-hydroxyquinolinealuminium, for example, a bisstyrylanthracene derivative, a tetraphenylbutadiene derivative, a coumarin derivative, an oxadiazole derivative, a distyrylbenzene derivative, a pyrrolopyridine derivative, a perynone derivative, a cyclopentadiene derivative, an oxadiazole derivative, a tiadiazopyridine derivative, or polymer such as a polyphenylenevinylene derivative, a polyparaphenylene derivative, or a polythiophene derivative can be used. As a dopant doped into the light emitting layer, the foregoing rubrene, a quinacridone derivative, phenoxazone 660, DCM1, perynone, perylene, coumarin 540, a diazaindacene derivative, or the like can be used without being processed.

[0019]

A material having an electron transport property is required to transport efficiently electrons from the cathode in an area between electrodes applied with an electric field. Therefore, a material which can inject electrons effectively and which can transport the injected electrons effectively is preferable. Consequently, a material



with high electron affinity, high electron mobility, and high stability, which hardly generates impurities which become traps during manufacturing or in use is required. As a material satisfying the foregoing requirements, 8-hydroxyquinolinealuminium, hydroxybenzoquinolineberyllium, an ozadiazole derivative such as 2-(4-biphenyl)-5-(4-t-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (t-BuPB), an ozadiazole dimer derivative with improved thin film stability such as 1,3-bis(4-t-butylphenyl-1,3,4-oxadiazolyl)biphenylene (OXD-1), or 1,3-bis(4-t-butylphenyl-1,3,4-oxadiazolyl)phenylene (OXD-7), a triazole derivative, a phenanthroline derivative, or the like can be nominated.

[0020]

The foregoing materials for the hole transport layer, the light emitting layer, and an electron transport layer can form each the layer singly. Alternatively, the foregoing materials can be used in the state of being dispersed in polymer binder such as a solvent soluble resin typified by polyvinyl chloride, polycarbonate, polystyrene, poly(N-vinylcarbazole), polymethylmethacrylate, polybutylmethacrylate, polyester, polysulfen, polyphenyleneoxide, polybutadiene, a hydrocarbon resin, a ketone resin, a phenoxy resin, polysulfone, polyamide, ethylcellulose, vinyl acetate, an ABS resin, and a polyurethane resin, or a hardening resin typified by a phenol resin, a xylene resin, a petroleum resin, a urea resin, a melamine resin, a unsaturated polyester resin, an alkyd resin, an epoxy resin, and a silicone resin, or the like.

[0021]

As the method for forming the foregoing organic layers such as the hole transport layer, the light emitting layer, and the electron transport layer, resistance heating evaporation, electron beam evaporation, a sputtering method or the like can be, but not exclusively employed. Resistance heating evaporation and electron beam evaporation are preferably used usually in consideration of their properties. Thicknesses of the layers depend on a resistance value of the organic layer and can not be specified. However, the thickness of the layer is selected empirically from 100 to 1000 nm.

[0022]

Electrical energy mainly refers to a direct current. However, a pulsed current

and an alternating current can be also used as electrical energy. A current value and a voltage value should be, but not exclusively, chosen so that the brightest luminance can be obtained with as low power consumption as possible in consideration of a lifetime of the element.

[0023]

A pattern portion according to the present invention basically refers to a portion involved in light emission of the organic electroluminescent element. If necessary, a non-light emitting portion which is formed to improve a contrast, pattern precision, or an electrical insulation property of the portion involved in light emission is patterned. Therefore, the light emitting layer, the anode, and the cathode are preferably subject to patterning.

[0024]

The light emitting layer and the electrodes are especially important among the portions involved in light emission. Shapes and sizes of those portions are not particularly restricted and the most suitable shapes and sizes are employed according to the application. For example, in the case that the light emitting layer and the electrode are used in a display element or a display, one pixel is formed by one or more light emitting regions specified by shapes of the patterned light emitting layer, electrodes, and non-light emitting region. That is, shapes and sizes of the patterned light emitting layer and electrodes in the present invention do not need to coincide with a shape and a size of a pixel. A shape of a pixel varies according to a display system such as a segment system or a dot-matrix system, but the size of a pixel is preferably 2 mm square or less. As for the use in a high definition display, a pixel has preferably a size of 500  $\mu\text{m}$  square or less, more preferably,  $100 \times 300 \mu\text{m}$  which is the same as that of a monochrome pixel used in a full color liquid crystal display which is commercially practical today can be nominated.

[0025]

As for the use in a display, patterned shapes of the light emitting layer and the electrode often have a repetition period. In that case, the shortest pitch of the patterned shape is preferably 2 mm or less, more preferably, 500  $\mu\text{m}$  or less. The display may be

a passive matrix type or an active matrix type as typified by TFT type. The present invention does not restrict a particular structure and a driving method of a display.

[0026]

The foregoing electrode refers to at least one of the anode or the cathode of the organic electroluminescent element. Both of the electrodes may be patterned, if necessary, according to the present invention. Also, the foregoing electrode also refers to an electrode like a guide electrode which is added to improve conductivity of the electrodes. Basically, it is preferable that one electrode formed over the substrate is patterned by a wet process, then, after an organic layer is formed thereover, the other electrode is patterned by a method according to the present invention. It is more preferable example of a process in which a transparent electrode prepatterned over a transparent substrate is used as an anode, and an organic layer is formed thereover, then, a cathode formed over the organic layer is patterned according to the present invention.

[0027]

The non-light emitting portion which is patterned according to the present invention is not particularly restricted. The black matrix and an insulating layer for specifying the light emitting region can be nominated as preferable examples for the non-light emitting portion. The black matrix changes the color of a space between the light emitting regions into black to improve a contrast. The insulating layer protects an electrode edge, specifies the light emitting region, and improves conductivity between the electrodes. Materials, shapes, and sizes of both of the black matrix and the insulating layer can not be shown sweepingly, and the most suitable ones should be selected according to their uses.

[0028]

The mask of the present invention is a sheet type material such as a plate or a film which is provided with one or more opening portions. An organic material or an electrode material flies to a substrate by an evaporation method or the like, and the materials are deposited over the substrate through the opening portions of the mask which is placed over the forward position of the substrate. Thus organic electroluminescent element is patterned according to the shapes of the opening portions

of the mask.

[0029]

An important feature of the present invention is that adhesion between the mask and the substrate is improved by magnetic force. Therefore, the deformed portion of an evaporation material, that is, a portion in which the evaporation material is spread under the mask through the opening portions of the mask is decreased. And so a fine patterning which was unrealizable can be realized. It is not a primary object of the present invention neither to fix the position of the mask to the substrate nor to support the weight of the mask itself, so adhesion between the mask and the substrate can be improved by magnetic force, mechanical contact, or the like, and not exclusively restricted.

[0030]

In the present invention, as long as magnetic force is exerted between the mask and at least another material, the relationship between them is not exclusively restricted. For example, in the case that force of attraction by magnetic force is exerted between the mask and the substrate of the organic electroluminescent element, either or both of the substrate and the mask can be a magnet. Of course, an object on which the magnetic force exerts with the mask does not need to be the substrate. Similarly, either of attractive force and repulsive force can be employed instead of the magnetic force. A preferable example of the present invention is that a mask which is under the influence of force of attraction due to a magnetic field, that is, a mask which is made of a material attracted by a magnet is formed over the obverse side of the substrate over which the element is formed, and the mask is made stick to the substrate by a magnet formed over the reverse side of the substrate. The strength of the magnetic force varies according to the shapes, sizes, weights, or strengths of the mask, and so they can not be shown sweepingly. The strength of the magnetic field should be strong enough to obtain enough or more adhesion of the mask and the substrate when the mask is fixed by mechanical contact. When the mask is fixed by magnetic force, the strength of the magnet field should be strong enough to obtain enough or more adhesion of the mask and the substrate and to fix the mask to its position.

[0031]

As preferable examples of the magnet, a permanent magnet and an electromagnet can be nominated. Although the shape and the size of the magnet are not restricted exclusively, the size of the magnet is preferably larger than that of the opening portion of the mask so that force of attraction uniformly exerts to the whole opening portion of the mask in a vertical direction to the substrate. One magnet which generates a magnetic field which covers a required area may be used. Alternatively, a plurality of magnets bonded together, or a plurality of magnets aligned at regular intervals may be used. The distance between the magnet and the substrate is not exclusively restricted as long as the magnetic force can act sufficiently to the mask.

[0032]

As preferable examples of the material for a permanent magnet, a quench hardening magnet material such as pure iron, plain carbon steel, W steel, Cr steel, Co steel, or KS steel, a precipitation hardening magnet material such as MK steel, Alnico steel, NKS steel, or Cunico steel, a sintering magnet material such as OP ferrite, Ba ferrite, a material for a various kinds of rare earth magnet typified by SmCo series and NdFe B series can be, but not exclusively, nominated. The foregoing materials are often used bulk likely or they can be used as a magnet in a powdery state mixed into rubber or resin. Alternatively, the foregoing powdery material can be pressure formed.

[0033]

An electromagnet can be preferably used in the present invention since the electromagnet can control electrically ON or OFF of a magnetic field and magnetic force. Although a structure of the electromagnet is not exclusively restricted, a structure in which a solenoidal coil made by winding a conducting wire at several times and a magnetic core is put into the coil is particularly desirable. As a material for the magnetic core, in addition to the foregoing materials for a permanent magnet, a material for a metal magnetic core such as a silicon steel plate, Al-Fe alloy, or Ni-Fe alloy (permalloy), a material for ferrite magnetic core such as Mn-Zn series, Ni-Zn series, or Cu-Zn series, a material for a dust core, which is formed by compressing fine powder of a material such as iron carbonyl, Mo permalloy, or sendust with a bonding agent, can be

nominated. Such kinds of electromagnet may be used singly. Alternatively, a plurality of them may be used together as a magnetic field source.

[0034]

The foregoing magnetic materials can be also nominated as preferable examples of a material for the mask. The mask can be preferably formed by forming those materials into thin plate shapes. Alternatively, the mask can be also formed by forming powder of the magnetic materials mixed into rubber or resin into film shapes, and so the composition of the materials for the mask can not be specified sweepingly. In order to make magnetic force exerted sufficiently, the mask preferably contains at least one of the magnetic elements of Fe, Co, and Ni with a composition ratio of more than 1% in total (in the case of only one of the magnetic elements is contained, with the ratio of more than 1% by itself), more preferably, with a composition ratio of more than 20% in total. Attraction force exert to the manufactured mask. The mask may be magnetized or not from the beginning. The mask can be made from a magnetized material, or the mask can be magnetized after being manufactured as required.

[0035]

Shapes and sizes of the opening portions of the mask are basically the same as those of the patterned portions of the organic electroluminescent element. However, one patterned portion of the organic electroluminescent element can be corresponded by one mask at one time, by a plurality of masks at one time, or by one mask with shifts or the like at several times. Consequently, the patterns of the mask and those of the organic electroluminescent element do not need to coincide. As in the foregoing case that the organic electroluminescent element is used for a display, when a pattern having a repetition period is corresponded by one mask, the preferable pattern pitch of the mask is 2mm, more preferably, 500  $\mu\text{m}$ .

[0036]

The thickness of the mask depends on the strength, size, and size of the pattern of the mask, and so can not be shown sweepingly. When the mask is thicker and stronger than it needs to be, big magnetic force is required to improve adhesion between the mask and the substrate, and it becomes difficult for the mask to follow a deformation of

the substrate. As a guide, a thickness of 2 mm of the mask or less is nominated as a preferable example. The present invention is particularly effective at a fine patterning process, and 500  $\mu\text{m}$  is shown as a preferable example of the pitch of the pattern. In that case, when the opening portion has a width of 300  $\mu\text{m}$ , the width of the space is 200  $\mu\text{m}$ . To realize high quality pattern precision, the thickness of the mask is desirably less than five times as great as the width of the space (in this case, 200  $\mu\text{m}$ ), more preferably, the thickness of the mask is the same as the width of the space or less. Consequently, 500  $\mu\text{m}$  or less is nominated as a particularly preferable example of the thickness of the mask corresponding to the fine patterning.

[0037]

In the case that the surface of the substrate used in the organic electroluminescent element is smooth, it is advantageous to use a mask with a smooth surface in order to obtain uniform adhesion between the mask and the substrate. However, when a thin mask is made to correspond to the fine patterning as described above, the mask easily deforms during its formation, and the mask tends to lose its smooth surface because of inequalities of the mask or the like. In that case, a process like annealing may be carried out to make the surface smoother. Further, the mask, which is often used in being fixed to a frame of a suitable shape, should be attempted to make its surface closer to the ideal state by fixing the mask under tension to the frame.

[0038]

In the manufacturing process according to the present invention, a spacer which serves as a cushion is preferably formed in the non-light emitting portion of the organic electroluminescent element. The spacer can prevent the mask from damaging the organic layer or the like which is formed over the substrate when the mask sticks with the side of the substrate over which the element is formed. The spacer can be used both as a spacer and a part or the whole of the black matrix. Although a manufacturing method or properties of a material for the spacer is not exclusively restricted, it is easier, in consideration of the process, to form the spacer over the substrate in advance by a photolithography method or the like in order to protect the light emitting portion from the mask sufficiently. The height of the spacer needs to be greater than the thickness



of the light emitting portion of the organic electroluminescent element and the spacer needs to have a height which does not cause deterioration of the pattern precision due to a spreading of the evaporation material. Usually, the spacer is formed to have the height of 0.5 to 100  $\mu\text{m}$ , but not exclusively restricted and can be optimized according to the condition.

[0039]

The function of the foregoing spacer is also accomplished by forming a protrusion over a part of the portion of the surface of the mask in which the mask and the substrate contact to each other, and by making the protrusion get contact to the non-light emitting portion of the organic electroluminescent element, or by coating the whole mask with a relatively flexible material such as resin. Materials for the protrusion and the coating are not restricted exclusively, but it is easy that they are formed using photo resist or the like in consideration of a process.

[0040]

[Example]

Hereinafter, the present invention will be explained with examples and comparative examples, but the present invention is not limited to these examples.

[0041] Example 1

A mask of a kovar plate (a composition ratio: Fe=54%, Ni=29%, Co=17%) having a size of 28  $\times$  36 mm and a thickness of 50  $\mu\text{m}$  provided with opening portions formed by wet etching is prepared. Main part of one opening portion has a rectangular shape with the length of a shorter side of 200  $\mu\text{m}$  and the length of a longer side of 15 mm. The 16 opening portions having the rectangular shapes are placed with a pitch of 300  $\mu\text{m}$  in a shorter side direction. That is, the mask is a striped mask having 16 opening portions with pitches of 300  $\mu\text{m}$  (the length of the opening portion 200  $\mu\text{m}$  and the length of a space 100  $\mu\text{m}$ ) at their center parts. One of the opening portions is widened with a pitch of 1.27 mm (the width of the widened opening portion is 600  $\mu\text{m}$ ) within 7.5 mm in the longer side direction from both of the ends of the opening portion to make electrical connection to exterior portion easier. The mask is fixed to a stainless steel frame with a width of 2 mm in the same outside shape as that of the kovar

plate by laser welding. The mask is fixed in a vacuum deposition apparatus so that one surface of the kovar plate fixed to the stainless steel frame faces a deposition source (downward). A glass substrate having a size of  $38 \times 46$  mm and a thickness of 1.1 mm and a magnetic shell having a size of  $34 \times 42$  mm and a thickness of 3 mm are placed sequentially on the other surface of the kovar plate which faces upward. A rare-earth magnet (H-23CV) made by Hitachi metals, Ltd. is used as the magnetic shell. After the apparatus is evacuated into vacuum at  $5 \times 10^{-4}$  Pa or less, metal of Al is evaporated at a rapid rate of 1 nm/s to have a thickness of 150 nm by resistance heating vapor evaporation using an alumina crucible. During the evaporation, the substrate is rotated to make the film thickness smooth.

[0042]

FIG. 1 is a microscope photograph of Al electrodes evaporated over the surface of the glass substrate which is taken from the apparatus. The width of the electrode is 200  $\mu\text{m}$  at the central point of the longer side. The value of resistance is measured by a tester using the portion where the pitch of the electrode is widened. There is no electrical short-circuits between the 16 electrodes, and a value of resistance between neighboring electrodes is 20 M $\Omega$  or more which is a measuring limit.

[0043] Comparative Example 1

When Al electrodes are patterned as in Example 1 except that the magnet is not used during the evaporation, an average of the width of the electrode is 270  $\mu\text{m}$  (FIG. 2). However, a plurality of the Al electrodes become deformed and there are electrical short-circuits of ten pairs of neighboring electrodes among the 16 electrodes.

[0044] Example 2

Al electrodes are patterned as in Example 1 except that the width of the electrode is 250  $\mu\text{m}$  and the width of the space is 50  $\mu\text{m}$  (and so a pitch is 300  $\mu\text{m}$  as in Example 1). FIG. 3 is a microscope photograph of evaporated Al electrodes. The width of the electrode is 255  $\mu\text{m}$ . There is no electrical short-circuit between the electrodes, and the value of resistance between neighboring electrodes is 20 M $\Omega$  or more which is a measuring limit.

[0045] Comparative Example 2

When Al electrodes are patterned as in Example 2 except that the magnet is not used during the evaporation, every neighboring electrode overlaps each other, and so the width of each of the electrode is impossible to be measured (FIG. 4). And the value of resistance is measured to find that short-circuits are caused between every neighboring electrode.

[0046] Example 3

A glass substrate having a thickness of 1.1 mm and provided with an ITO transparent electrode film (made by electron beam evaporation,  $15\Omega/\square$ ) is cut into some pieces to have sizes of  $28 \times 36$  mm. ITO is patterned to be a  $300\ \mu\text{m}$  pitch (the width of the ITO is  $270\ \mu\text{m}$ )  $\times$  32 stripes by a photolithography method. One of the opening portions of the ITO stripe is widened with a pitch of 1.27 mm (the width of the widened opening portion is  $800\ \mu\text{m}$ ) from either of the ends of the opening portion in the long side direction to make electrical connection to exterior portion easier. The substrate is washed and treated with UV-ozone. The substrate is fixed in a vacuum deposition apparatus, then the apparatus is evacuated into vacuum at  $2 \times 10^{-4}$  Pa or less. A hole transport material of bis(m-methylphenylcarbazol) is evaporated at a rapid rate of 0.3 nm/s to have a thickness of 120 nm, 8-hydroxyquinolinaluminium ( $\text{Alq}_3$ ) doped with 0.35 wt% quinacridone is evaporated at a rapid rate of 0.3 nm/s to have a thickness of 30 nm, and  $\text{Alq}_3$  is evaporated at a rapid rate of 0.3 nm/s to have a thickness of 70 nm, sequentially, from tantalum boat by a resistance heating method. The foregoing organic material is evaporated over the whole substrate. Then, a mask is fixed to the substrate so that ITO and the striped pattern of the electrodes form a right angle by using a magnet as in Example 1. Under vacuum the preformed organic layer is exposed to lithium vapor to be doped (1 nm in terms of film thickness), then Al is evaporated at a rapid rate of 0.5 nm/s to have a thickness of 150 nm.

[0047]

When the obtained passive matrix organic electroluminescence element of  $32 \times 16$  pixel emits light line-sequentially, clear character display is realized. FIG. 5 is a microscope photograph of a light emitting region. One pixel has a size of  $270 \times 255$

$\mu\text{m}$  and each length of the side is corresponding to the width of actually patterned ITO and Al electrodes.

[0048] Example 4

A mask of a Ni plate having a size of  $120 \times 84$  mm and a thickness of  $25 \mu\text{m}$  provided with an opening portion is prepared as a mask for a light emitting layer. Fundamental form of the opening portion is a stripe shape that has a length of  $67.2$  mm and a width of  $100 \mu\text{m}$ . 272 pieces of the stripe shaped opening portions are aligned with a  $300 \mu\text{m}$  pitch in the width direction. As FIG. 6 shows schematically, each stripe shaped opening portion 2a has crossover track 3 having a width of  $20 \mu\text{m}$  at every  $4.8$  mm to prevent the deformation of the opening portion. A mask for a kovar plate having a size of  $120 \times 84$  mm and a thickness of  $100 \mu\text{m}$  provided with an opening portion formed by wet etching is prepared as a mask for a cathode. As shown in FIG. 7 schematically, each stripe shaped opening portion 2b has a length of  $100$  mm and a width of  $270 \mu\text{m}$ . 100 pieces of the opening portions are aligned with a  $600 \mu\text{m}$  pitch in the width direction. The two kinds of masks are fixed to a stainless steel frame with a width of  $2$  mm which has the same outside shape as those of two masks by an electron beam welding method while paying attention to maintain their flatness.

[0049]

A glass plate 10 provided with an ITO transparent electrode film, which is the same glass plate as used in Example 3, is cut into some pieces to have sizes of  $120 \times 100$  mm. The ITO is patterned to be a  $100 \mu\text{m}$  pitch (the width of the ITO is  $90 \mu\text{m}$ )  $\times$  816 striped shapes 20 by a normal photolithography method. Then, paste prepared by mixing a black pigment containing a condensation product of phthalosyanine oxide as its main component into nonphotosensitive polyimide is applied to the substrate by a spin coating method and the substrate is semi-cured under nitrogen atmosphere at a temperature of  $140^\circ\text{C}$  for 10 minutes in a clean oven. After the polyimide layer is patterned by a normal photolithography method using positive photo resist, the patterned polyimide layer is cured at a temperature of  $280^\circ\text{C}$  for 30 minutes to form a black layer having a thickness of  $1.0 \mu\text{m}$  which serves as a spacer and a black matrix. As shown in FIG. 9, the black layer 30 has opening portions 31 having sizes of  $70 \times 250$

$\mu\text{m}$  and a center portion of the stripe shaped ITO 20 is exposed from the opening portions. The volume resistivity of the black layer is  $10^8 \Omega\text{cm}$  or more so the black layer has a good insulating property.

[0050]

The substrate is washed and treated with UV-ozone. Then the substrate is fixed in a vacuum deposition apparatus and the apparatus is evacuated into vacuum at  $2 \times 10^{-4}$  Pa or less. Hole transport materials of Copper phthalocyanine is evaporated to have a thickness of 20 nm and bis(m-methylphenylcarbazol) is evaporated to have a thickness of 100 nm over the whole substrate to form a hole transport layer 32. Then, a mask for a light emitting layer is placed on the forward position of the substrate and a ferrite magnetic shell having a size of  $110 \times 100$  mm, thickness of 10 mm, and residual magnetic flux density of 0.3T is placed on the backward position of the substrate. The mask and the ferrite magnetic shell are fixed on the substrate so that center lines of the stripe shaped opening portion 2a of the mask and the stripe shaped ITO stripe 20 of the substrate coincide with each other, and that the cross over track 3 does not interfere with the black layer opening portion 31. Under vacuum, as a blue light emitting layer 40, bis(2-methyl-8-hydroxyquinolinolato)-paraphenylphenolatoaluminium ( $\text{BALq}_3$ ) doped with 0.3 wt% perylene is evaporated to have a thickness of 30 nm, and  $\text{BALq}_3$  is evaporated to have a thickness of 70 nm, sequentially. The substrate and the magnetic shell are fixed to each other with 1/3 pitch shift of the mask. As a green light emitting layer 41,  $\text{Alq}_3$  doped with 0.3 wt% quinacridone is evaporated to have a thickness of 30 nm and  $\text{Alq}_3$  is evaporated to have a thickness of 90 nm sequentially over the stripe shaped ITO which is next to the one over which the blue light emitting layer 40 is evaporated. Similarly, as a red light emitting layer 42,  $\text{Alq}_3$  doped with 0.3 wt % 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(paradimethylaminostyryl)-4-pyran (DCM) is evaporated to have a thickness of 30 nm and  $\text{Alq}_3$  to have a thickness of 80 nm sequentially over the further next stripe shaped ITO. Light emitting layers of each color are placed on every third ITO 20 sequentially to cover the opening portion of ITO completely as shown in FIG. 10. Then, the mask for the light emitting layer is removed and  $\text{Alq}_3$  is evaporated to have a thickness of 20 nm over the whole substrate

as a coating layer for the light emitting layer 43. Then, a mask for a cathode is placed on the forward position of the substrate and the foregoing magnetic shell is placed on the backward position of the substrate. They are aligned so that a stripe shaped opening portion 2b forms a right angle with the stripe shaped ITO 20 of the substrate and coincides with a center of the black layer opening portion 31. After the preformed organic layer is exposed to lithium vapor to be doped (1 nm in terms of film thickness) under vacuum, Al is evaporated to have a thickness of 200 nm to form a cathode. At this step, a cathode 50a has a pitch of 600  $\mu\text{m}$  (the width of the cathode is 275  $\mu\text{m}$ ) as shown in FIG. 11. The substrate and the magnetic shell are fixed to each other with 1/2 pitch shift of the evaporation mask for a cathode. Similarly, Li is doped and an Al cathode is evaporated to form a cathode 50b having the same width as that of the cathode 50a in the gaps between the firstly evaporated cathodes. As shown in FIGs. 12 and 13 schematically, a passive matrix color display in which 816 pieces of the light emitting layers of R, G, and B (red, green, and blue) are aligned sequentially and 200 pieces of cathodes respectively having a pitch of 300  $\mu\text{m}$  are aligned to form a right angle with ITO is obtained finally. Since three light emitting regions of R, G, and B form one pixel, the display has  $272 \times 200$  pixels with a 300  $\mu\text{m}$  pitch. Further, in FIG. 13, the black layer 30 is thinner than a light emitting portion to make the explanation easier, but the black layer 30 is thicker than the light emitting portion actually, and so it serves as a spacer sufficiently which protects the light emitting layer against contact with the mask.

[0051]

When the manufactured display emits light, each light emitting region R, G, and B emits light of its own color. Spreading of light due to intrusion of an evaporated material into another light emitting region during the evaporation is not observed. Short-circuits among stripe shaped cathodes are not observed, either. The size of the light emitting region is  $70 \times 250 \mu\text{m}$  which is the same as that of the opening portion of the black layer. In addition, a clear pattern display and a multi-colored display are realized by line sequential driving.

[0052]

[Effect of the Invention]

According to the present invention, an organic electroluminescent element with fine pattern precision can be realized without wet processing.

[Brief Description of Drawings]

FIG. 1 is a microscope photograph of a pattern of a patterned Al electrode according to Example 1.

FIG. 2 is a microscope photograph of a pattern of a patterned Al electrode according to Comparative Example 1.

FIG. 3 is a microscope photograph of a pattern of a patterned Al electrode according to Example 2.

FIG. 4 is a microscope photograph of a pattern of a patterned Al electrode according to Comparative Example 2.

FIG. 5 is a microscope photograph of a pattern of a patterned pixel portion of an organic electroluminescent element according to Example 3.

FIG. 6 is a schematic plan view for explaining a mask for a light emitting layer used in Example 4.

FIG. 7 is a schematic plan view for explaining a mask for a cathode used in Example 4.

FIG. 8 is a schematic plan view for explaining an organic electroluminescent element of Example 4 (at the step of patterning ITO).

FIG. 9 is a schematic plan view for explaining the organic electroluminescent element of Example 4 (at the step of forming a black layer).

FIG. 10 is a schematic plan view for explaining an organic electroluminescent element of Example 4 (at the step of forming RGB light emitting layers).

FIG. 11 is a schematic plan view for explaining an organic electroluminescent element of Example 4 (at the first step of forming a cathode).

FIG. 12 is a schematic plan view for explaining an organic electroluminescent element of Example 4.

FIG. 13 is a cross-sectional view in AA' in FIG. 12.

[Description of the References Symbols]



1a and 1b mask portion  
2a and 2b stripe shaped opening portion  
3 cross over track  
10 glass substrate  
20 stripe shaped ITO  
30 black layer  
31 black layer opening portion  
32 hole transport layer  
40 blue light emitting layer  
41 green light emitting layer  
42 red light emitting layer  
43 coating layer for light emitting layer  
50a and 50b cathode

100

100

100

THIS PAGE BLANK (USPTO)